

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-129489
(43)Date of publication of application : 19.05.2005

(51)Int.Cl. H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 2004-234372 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
(22)Date of filing : 11.08.2004 (72)Inventor : MIYAZAKI SHINYA
NISHIDA NOBUMICHI

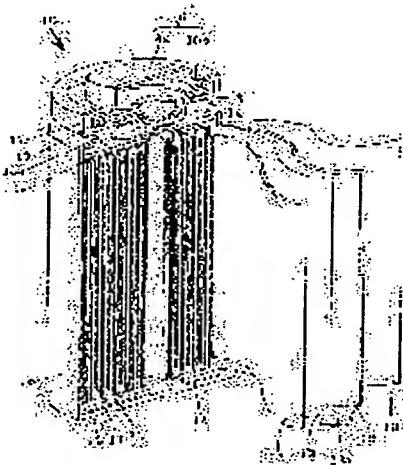
(30)Priority
Priority number : 2003339899 Priority date : 30.09.2003 Priority country : JP
2003339900 30.09.2003 JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery with improved thermal stability, a load property, and a charging/discharging property without lowering a battery capacity and charging/discharging efficiency.

SOLUTION: A positive electrode 11 used for the nonaqueous electrolyte secondary battery 10 contains a zirconium of not less than 0.01 mol% and not more than 1.0 mol% formed by co-precipitation, a cobalt compound as a cobalt source to which magnesium and/or aluminum is added, and a lithium-containing cobalt complex oxide of a hexagonal system obtained by synthesizing with a lithium compound as a lithium source, expressed by a general formula: $\text{LiCo}_{1-X}\text{M}_X\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Zr, Mg, Al}$).



LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-129489

(P2005-129489A)

(43) 公開日 平成17年5月19日(2005.5.19)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

F 1

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

テーマコード(参考)

5H029

5H050

Z

審査請求 未請求 求項の数 13 O.L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2004-234372 (P2004-234372)
(22) 出願日 平成16年8月11日 (2004.8.11)
(31) 優先権主張番号 特願2003-339899 (P2003-339899)
(32) 優先日 平成15年9月30日 (2003.9.30)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2003-339900 (P2003-339900)
(32) 優先日 平成15年9月30日 (2003.9.30)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(74) 代理人 100103735
弁理士 鮎木 隆盛
(74) 代理人 100102635
弁理士 浅見 保男
(74) 代理人 100106459
弁理士 高橋 英生
(74) 代理人 100105500
弁理士 武山 吉幸
(72) 発明者 宮崎 晋也
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

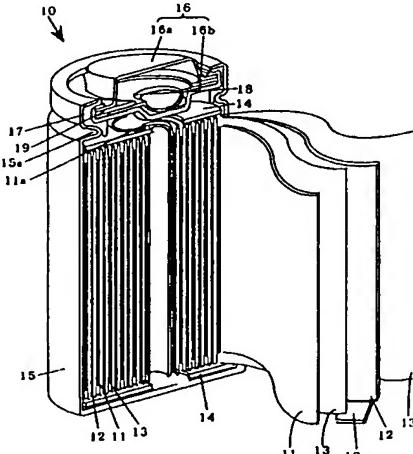
最終頁に統く

(54) 【発明の名称】非水電解質二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電池容量や充放電効率を低下させることなく、熱安定性、負荷性能および充放電サイクル性能が向上した非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明の非水電解質二次電池10に用いられる正極11は、共沈により0.01モル%以上で1.0モル%以下のジルコニウムと、マグネシウムまたは/およびアルミニウムが添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と、リチウム源としてのリチウム化合物との合成により得られた一般式が $L_1C_{01-x}M_xO_2$ ($M=Zr, Mg, Al$) で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物を正極活性質として備えている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は、共沈によりジルコニウムがコバルト量に対して0.01モル%以上で1.0モル%以下だけ添加されかつマグネシウムがコバルト量に対して0.01モル%以上で3.0モル%以下だけ添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と、リチウム源としてのリチウム化合物との合成により得られた一般式が $L_iC_{0.1-x}M_xO_2$ ($M = Zr, Mg$) で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記コバルト化合物は炭酸コバルトあるいは水酸化コバルトであることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記一般式が $L_iC_{0.1-x}M_xO_2$ ($M = Zr, Mg$) で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物は充電容量が125mA h/g付近で相転移がないことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、

コバルト源となるコバルト化合物を熱分解生成するための初期コバルト化合物にコバルト量に対して、ジルコニウムが0.01モル%以上で1.0モル%以下、マグネシウムが0.01モル%以上で3.0モル%以下だけ添加されるように共沈させる共沈工程と、

前記ジルコニウムおよびマグネシウムが共沈されたコバルト化合物からなる第1成分と、リチウム源となるリチウム化合物からなる第2成分とを混合して混合物とする混合工程と、

前記混合物を焼成する焼成工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項5】

リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は、共沈によりジルコニウムがコバルト量に対して0.01モル%以上で1.0モル%以下だけ添加されかつアルミニウムがコバルト量に対して0.01モル%以上で3.0モル%以下だけ添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と、リチウム源としてのリチウム化合物との合成により得られた一般式が $L_iC_{0.1-x}M_xO_2$ ($M = Zr, Mg, Al$) で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

$L_iC_{0.1-x}M_xO_2$ ($M = Zr, Al$) で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項6】

前記コバルト化合物は炭酸コバルトあるいは水酸化コバルトであることを特徴とする請求項5に記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】

前記一般式が $L_iC_{0.1-x}M_xO_2$ ($M = Zr, Al$) で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物は充電容量が125mA h/g付近で相転移がないことを特徴とする請求項5または請求項6に記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】

リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、

コバルト源となるコバルト化合物を熱分解生成するための初期コバルト化合物にコバルト量に対して、ジルコニウムが0.01モル%以上で1.0モル%以下、アルミニウムが0.01モル%以上で3.0モル%以下だけ添加されるように共沈させる共沈工程と、

前記ジルコニウムおよびアルミニウムが共沈されたコバルト化合物からなる第1成分と、リチウム源となるリチウム化合物からなる第2成分とを混合して混合物とする混合工程と、

前記混合物を焼成する焼成工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項9】

リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、

前記正極活物質は、共沈によりコバルト量に対して0.01モル%以上で1.0モル%以下のジルコニウムおよびマグネシウムおよびアルミニウムが添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と、リチウム源としてのリチウム化合物との合成により得られた一般式が $L_iC_{0.1-x}M_xO_2$ ($M = Zr, Mg, Al$) で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項10】

前記マグネシウムの添加量はコバルト量に対して0.01モル%以上で3.0モル%以下であり、前記アルミニウムの添加量はコバルト量に対して0.01モル%以上で3.0モル%以下であることを特徴とする請求項9に記載の非水電解質二次電池。

【請求項11】

前記コバルト化合物は炭酸コバルトあるいは水酸化コバルトであることを特徴とする請求項9または請求項1

0に記載の非水電解質二次電池。

【請求項12】

前記一般式が $L_iCo_{1-x}M_xO_2$ ($M = Zr, Mg, Al$) で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物は充電容量が 125 mAh/g 付近で相転移がないことを特徴とする請求項9から請求項11のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項13】

リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池の製造方法であって、

コバルト源となるコバルト化合物を熱分解生成するための初期コバルト化合物にコバルト量に対して、ジルコニウムが0.01モル%以上で1.0モル%以下、マグネシウムが0.01モル%以上で3.0モル%以下、アルミニウムが0.01モル%以上で3.0モル%以下だけ添加されるように共沈させる共沈工程と、

前記ジルコニウム、マグネシウムおよびアルミニウムが共沈されたコバルト化合物からなる第1成分と、リチウム源となるリチウム化合物からなる第2成分とを混合して混合物とする混合工程と、

前記混合物を焼成する焼成工程とを備えたことを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質と、非水系電解質とを備えた非水電解質二次電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等の携帶用電子・通信機器等に用いられる電池として、リチウムイオンを吸蔵・放出できる合金もしくは炭素材料などを負極活物質とし、コバルト酸リチウム(L_iCoO_2)、ニッケル酸リチウム(L_iNiO_2)、マンガン酸リチウム($L_iMn_2O_4$)等のリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池が、小型軽量でかつ高容量で充放電可能な電池として実用化されるようになった。

【0003】

上述した非水電解質二次電池の正極活物質に用いられるリチウム含有遷移金属酸化物のうち、ニッケル酸リチウム(L_iNiO_2)にあっては、高容量であるという特徴を有する反面、安全性に劣りかつ過電圧が大きいという欠点を有することからコバルト酸リチウムよりも劣っていた。また、マンガン酸リチウム($L_iMn_2O_4$)にあっては、資源が豊富で安価であるという特徴を有す

る反面、低エネルギー密度で有り、また高温でマンガン自体が溶解するという欠点を有することからコバルト酸リチウムよりも劣っていた。このため、現在においては、リチウム含有遷移金属酸化物としてコバルト酸リチウム(L_iCoO_2)を用いることが主流となっている。

【0004】

ところで、コバルト酸リチウム(L_iCoO_2)はリチウムに対して4V以上の電位に曝されるため、これを非水電解質二次電池の正極活物質に用いると、充放電サイクルを繰り返す毎に正極からコバルトが溶出するようになる。このため、正極が劣化して、充放電サイクル後の容量特性、負荷特性が低下するといった問題を生じた。そこで、コバルト酸リチウムの合成時に、V、Cr、Fe、Mn、Ni、Al、Ti、Zr等の異種元素Mが添加された一般式 $L_iCo_{1-x}M_xO_2$ で表されるリチウム含有コバルト複合酸化物が、例えば、特許文献1～7にて提案されるようになった。

【0005】

これらの特許文献1～7にて提案された一般式 $L_iCo_{1-x}M_xO_2$ で表されるリチウム含有コバルト複合酸化物においては、コバルト酸リチウム(L_iCoO_2)に比べて、電解液中へのコバルトの溶出が抑制されたため、負荷性能および充放電サイクル性能が向上するようになる。

【特許文献1】特開平4-319260号公報

【特許文献2】特開2000-123834号公報

【特許文献3】特開2001-319652号公報

【特許文献4】特開2002-198051号公報

【特許文献5】特開2001-273896号公報

【特許文献6】特開2001-068167号公報

【特許文献7】特開2004-047437号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上述した特許文献1～7にて提案された異種元素が添加されたリチウム含有コバルト複合酸化物において、異種元素は電池反応(充放電反応)に寄与しないため、これらの異種元素の添加量が増大するに伴って電池容量が低下するとともに、充放電効率も低下するという問題を生じた。また、異種元素を添加すると結晶性が低下するため、熱安定性も低下するとともに、負荷性能も低下するという問題も生じた。さらに、充放電サイクル性能についても改善の余地が多々残されている。

【0007】

そこで、本発明においては、電池容量や充放電効率を低下させることなく、熱安定性、負荷性能および充放電サイクル性能が向上した非水電解質二次電池を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、共沈によりジルコニウムがコバルト量に対して0.01モル%以上で1.0モル%以下だけ添加されかつマグネシウムまたは/およびアルミニウムがコバルト量に対して0.01モル%以上で3.0モル%以下だけ添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と、リチウム源としてのリチウム化合物との合成により得られた一般式が $L_iCo_{1-x}M_xO_2$ ($M = Zr, Mg$ または/およびAl) で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物を正極活物質として備えていることを特徴とする。

【0009】

ここで、炭酸コバルト、水酸化コバルトなどのコバルト化合物の合成時に共沈によりジルコニウムと、マグネシウムまたは/およびアルミニウムが添加されていると、リチウム含有コバルト複合酸化物の焼成時にジルコニウムとマグネシウムまたは/およびアルミニウムを添加する場合に比べて、少量でリチウム含有コバルト複合酸化物の表面に均質にジルコニウムと、マグネシウムまたは/およびアルミニウムが添加されるようになる。この場合、コバルト化合物の合成時にジルコニウムを共沈により、コバルト量に対して0.01モル%以上で1.0モル%以下だけ添加すると、容量低下を伴うことなく、性能改善効果が得られることが明らかになった。

【0010】

また、通常、コバルト源とリチウム源の混合焼成時にマグネシウムまたは/およびアルミニウムを3.00モル%添加したリチウム含有コバルト複合酸化物は、充電容量が125mA·h/g付近で相転移を生じて、安全性能、充放電サイクル性能などの性能が向上しない。ところが、ジルコニウムの添加に加えて、マグネシウムまたは/およびアルミニウムを同時に共沈添加したリチウム含有コバルト複合酸化物は、充電容量が125mA·h/g付近で相転移を生じることはなく、熱安定性(安全性能)や充放電サイクル性能が向上する。

【0011】

これは、ジルコニウムの添加に加えて、マグネシウムまたは/およびアルミニウムを同時に共沈添加すると、ジルコニウムの添加によるコバルトの溶出抑制効果と、マグネシウムまたは/およびアルミニウムの添加による相転移の抑制効果、結晶成長が促進させる効果とが両立て、これらの相乗効果により著しい特性の改善が可能となつたためと考えられる。

【0012】

そして、上記のような正極活物質を得るために、コバルト源となるコバルト化合物を熱分解生成するための初期コバルト化合物にコバルト量に対して、ジルコニウムが0.01モル%以上で1.0モル%以下、マグネシウムまたは/およびアルミニウムが0.01モル%以上

で3.0モル%以下だけ添加されるように共沈させる共沈工程と、ジルコニウムと、マグネシウムまたは/およびアルミニウムが共沈されたコバルト化合物からなる第1成分と、リチウム源となるリチウム化合物からなる第2成分とを混合して混合物とする混合工程と、この混合物を焼成する焼成工程とを備えるようにすればよい。

【0013】

なお、本発明においては、熱安定性に優れて高い安全性を示すとともに、充放電サイクル特性が向上し、充電保存時の劣化を抑制した非水電解質二次電池を提供するために、特定の正極活物質を用いた点にその特徴がある。したがって、負極材料、セパレータ材料、非水電解質材料、結着剤材料などについては、従来より公知の材料を用いることができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明においては、コバルト源としてのコバルト化合物(例えば、炭酸コバルト、水酸化コバルト)の合成時に、共沈によりジルコニウムがコバルト量に対して0.01モル%以上で1.0モル%以下だけ添加され、かつマグネシウムまたは/およびアルミニウムがコバルト量に対して0.01モル%以上で3.0モル%以下だけ添加されたコバルト源としてのコバルト化合物と、リチウム源としてのリチウム化合物との合成により得られた一般式が $L_iCo_{1-x}M_xO_2$ ($M = Zr, Mg$ または/およびAl) で表される六方晶系のリチウム含有コバルト複合酸化物を正極活物質として用いるようにしている。これにより、ジルコニウムの少量の添加で、電池容量や充放電効率を低下させることなく、熱安定性、負荷性能および充放電サイクル性能が向上した非水電解質二次電池を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

ついで、本発明の実施の形態を図1および図2に基づいて詳細に説明するが、本発明はこの実施の形態に限定されるものではなく、本発明の目的を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。なお、図1は正極の充電曲線を示す図である。また、図2は本発明の非水電解質電池の要部を縦方向に破断した状態を模式的に示す一部破断斜視図である。

【0016】

1. 正極の作製

(1) Zr と Mg が添加されたコバルト複合酸化物の作製

まず、硫酸コバルト($CoSO_4$)溶液に所定量の硫酸ジルコニウム($Zr(SO_4)_2$)と硫酸マグネシウム($MgSO_4$)を添加した後、炭酸水素ナトリウム($NaHCO_3$)を加えることによって、炭酸コバルト($CoCO_3$)合成時にジルコニウム(Zr)とマグネシウム(Mg)を共沈させた。この後、これらを熱分解反応

により、コバルト源の出発原料としてのジルコニウムとマグネシウムが添加された四酸化三コバルト (Co_3O_4) を得た。

【0017】

ついで、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム (Li_2CO_3) を用意した後、リチウムとコバルトのモル比が 1 : 1 になるように秤量した。ついで、これらを乳鉢で混合した後、得られた混合物を空気中で 850°C で 20 時間焼成して、ジルコニウムとマグネシウムが表面に添加されたリチウム含有コバルト複合酸化物 ($\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Zr}, \text{Mg}$)) の焼成体を合成した。この後、合成した焼成体を平均粒径が 10 μm になるまで粉碎して正極活物質とした。

【0018】

ここで、コバルト量に対して、ジルコニウム (Zr) の添加量が 0.50 mol % で、マグネシウム (Mg) の添加量が 0.01 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質 a₁ とし、マグネシウム (Mg) の添加量が 0.50 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質 a₂ とし、マグネシウム (Mg) の添加量が 1.00 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質 a₃ とし、マグネシウム (Mg) の添加量が 2.00 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質 a₄ とし、マグネシウム (Mg) の添加量が 3.00 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質 a₅ とした。

【0019】

また、ジルコニウム (Zr) の添加量が 0.50 mol 1 % で、マグネシウム (Mg) の添加量が 4.00 mol 1 % となるように合成された正極活物質を正極活物質 a₆ とし、マグネシウム (Mg) が無添加で合成された正極活物質を正極活物質 x₁ とした。なお、ジルコニウム (Zr) の添加量は ICP (Inductively Coupled Plasma; プラズマ発光分析) により分析して得られた値であり、マグネシウム (Mg) の添加量は原子吸光法により分析して得られた値である。

【0020】

(2) Zr と Al が添加されたコバルト複合酸化物の作製

まず、硫酸コバルト (CoSO_4) 溶液に所定量の硫酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$) と硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) を添加した後、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) を加えることによって、炭酸コバルト (CoCO_3) 合成時にジルコニウム (Zr) とマグネシウム (Mg) とアルミニウム (Al) を共沈させた。この後、これらを熱分解反応により、コバルト源の出発原料としてのジルコニウムとマグネシウムとアルミニウムが添加された四酸化三コバルト (Co_3O_4) を得た。

【0021】

ついで、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム (

Li_2CO_3) を用意した後、リチウムとコバルトのモル比が 1 : 1 になるように秤量した。ついで、これらを乳鉢で混合した後、得られた混合物を空気中で 850°C で 20 時間焼成して、ジルコニウムとアルミニウムが表面に添加されたリチウム含有コバルト複合酸化物 ($\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Zr}, \text{Al}$)) の焼成体を合成した。この後、合成した焼成体を平均粒径が 10 μm になるまで粉碎して正極活物質とした。

【0022】

ここで、コバルト量に対して、ジルコニウム (Zr) の添加量が 0.50 mol 1 % で、アルミニウム (Al) の添加量が 0.01 mol 1 % となるように合成された正極活物質を正極活物質 b₁ とし、アルミニウム (Al) の添加量が 0.50 mol 1 % となるように合成された正極活物質を正極活物質 b₂ とし、アルミニウム (Al) の添加量が 1.00 mol 1 % となるように合成された正極活物質を正極活物質 b₃ とし、アルミニウム (Al) の添加量が 2.00 mol 1 % となるように合成された正極活物質を正極活物質 b₄ とし、アルミニウム (Al) の添加量が 3.00 mol 1 % となるように合成された正極活物質を正極活物質 b₅ とした。また、ジルコニウム (Zr) の添加量が 0.50 mol 1 % で、アルミニウム (Al) の添加量が 4.00 mol 1 % となるように合成された正極活物質を正極活物質 b₆ とした。なお、ジルコニウム (Zr) およびアルミニウム (Al) の添加量は ICP (Inductively Coupled Plasma; プラズマ発光分析) により分析して得られた値である。

【0023】

(3) Zr と Mg と Al が添加されたコバルト複合酸化物の作製

まず、硫酸コバルト (CoSO_4) 溶液に所定量の硫酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$) と硫酸マグネシウム (MgSO_4) と硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) とを添加した後、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) を加えることによって、炭酸コバルト (CoCO_3) 合成時にジルコニウム (Zr) とマグネシウム (Mg) とアルミニウム (Al) を共沈させた。この後、これらを熱分解反応により、コバルト源の出発原料としてのジルコニウムとマグネシウムとアルミニウムが添加された四酸化三コバルト (Co_3O_4) を得た。

【0024】

ついで、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム (Li_2CO_3) を用意した後、リチウムとコバルトのモル比が 1 : 1 になるように秤量した。ついで、これらを乳鉢で混合した後、得られた混合物を空気中で 850°C で 20 時間焼成して、ジルコニウムとマグネシウムとアルミニウムが表面に添加されたリチウム含有コバルト複合酸化物 ($\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Zr}, \text{Mg}, \text{Al}$)) の焼成体を合成した。この後、合成した焼成体を平均粒径が 10 μm になるまで粉碎して正極活物質とした。

【0025】

ここで、コバルト量に対して、ジルコニウム(Zr)の添加量が0.50mol 1%で、かつマグネシウム(Mg)の添加量が1.00mol 1%で、アルミニウム(Al)の添加量が0.01mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質c1とした。また、ジルコニウムおよびマグネシウムの添加量は上述のc1と同様で、アルミニウム(Al)の添加量が0.50mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質c2とした。アルミニウム(Al)の添加量が1.00mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質c3とした。アルミニウム(Al)の添加量が2.00mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質c4とした。アルミニウム(Al)の添加量が3.00mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質c5とした。さらに、ジルコニウムおよびマグネシウムの添加量は上述のc1と同様で、アルミニウム(Al)の添加量が4.00mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質c6とした。

【0026】

また、コバルト量に対して、ジルコニウム(Zr)の添加量が0.50mol 1%で、かつアルミニウム(Al)の添加量が1.00mol 1%で、マグネシウム(Mg)の添加量が0.01mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質d1とした。また、ジルコニウムおよびアルミニウムの添加量は上述のd1と同様で、マグネシウム(Mg)の添加量が0.50mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質d2とした。マグネシウム(Mg)の添加量が2.00mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質d4とした。マグネシウム(Mg)の添加量が3.00mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質d5とした。さらに、ジルコニウムおよびアルミニウムの添加量は上述のd1と同様で、マグネシウム(Mg)の添加量が4.00mol 1%となるように合成された正極活物質を正極活物質d6とした。

なお、ジルコニウム(Zr)およびアルミニウム(Al)の添加量はICP(Inductively Coupled Plasma; プラズマ発光分析)により分析して得られた値であり、マグネシウム(Mg)の添加量は原子吸光法により分析して得られた値である。

【0027】

ついで、上述のように作製された各正極活物質a1～a6, x1, b1～b6, c1～c6およびd1～d6を用いて、これらの各正極活物質が85質量部で、導電剤としての炭素粉末が10質量部で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)粉末が5質量部となるように混合して、正極合剤を作製した。ついで、得られた正極合剤をN-メチルピロリドン(NMP)と混合して正極スラリーとした後、この正極スラリーを厚みが2

0μmの正極集電体(アルミニウム箔あるいはアルミニウム合金箔)の両面にドクターブレード法により塗布して、正極集電体の両面に活物質層を形成した。これを乾燥させた後、圧縮ロールを用いて所定の厚み(例えば170μm)になるまで圧延し、所定寸法(例えば幅が5mmで、長さが500mm)に切断して、正極11を作製した。

【0028】

ついで、上述のようにして作製した各正極11にリチウム金属を対向させ、これらをエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)からなる等体積混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解して調製した有機電解液中に浸漬して、300mAの電流レートで充電した際の電位挙動をプロットして充電曲線を求めた。すると、正極活物質x1を用いた正極11においては、図1(a)に示すように、125mA h/g付近の充電曲線に相転移に起因する変曲点Hが認められた。一方、正極活物質a1～a6, b1～b6, c1～c6および用いた正極11においては、図1(b)に示すように、125mA h/g付近の充電曲線に相転移に起因する変曲点は認められなかった。なお、図1(b)は正極活物質a3を用いた正極11の充電曲線を示しているが、正極活物質a3を除く正極活物質a1～a6およびb1～b6, c1～c6を用いた正極11においてもほぼ同様な充電曲線が得られた。

【0029】

2. 負極の作製

また、天然黒鉛粉末が95質量部で、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)粉末が5質量部となるように混合した後、これをN-メチルピロリドン(NMP)と混合して負極スラリーとした。この後、得られた負極スラリーを厚みが18μmの負極集電体(銅箔)の両面にドクターブレード法により塗布して、負極集電体の両面に活物質層を形成した。これを乾燥させた後、圧縮ロールを用いて所定の厚み(例えば155μm)になるまで圧延し、所定寸法(例えば幅が57mmで、長さが550mm)に切断して、負極12を作製した。

【0030】

3. 非水電解質二次電池の作製

ついで、上述のようにして作製した正極11と負極12とを用い、これらの間にポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ13を介在させて重ね合わせた後、これを巻き取り機により渦巻状に巻回して渦巻状電極群を作製した。この後、図2に示すように、渦巻状電極群の上下にそれぞれ絶縁板14, 14を配置した後、これらの渦巻状電極群をそれぞれ表面にニッケルメッキを施した鉄製の負極端子を兼ねる有底筒状の円筒形外装缶15内に開口部より挿入した。ついで、渦巻状電極群の負極12より延出する負極リード12aを外装缶15の内底面に溶接した。一方、渦巻状電極群の正極11より延出す

II

る正極リード11aを封口体16の蓋体16bの下面に溶接した。

【0031】

この後、外装缶15内にエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)からなる等体積混合溶媒にLiPF₆を1モル/リットル溶解して調製した有機電解液を注入した。ついで、外装缶15の開口部にポリプロピレン(PP)製で円筒状のガスケット17を載置するとともに、このガスケット17の内部に封口体16を載置した。この後、外装缶15の開口部の上端部を内方にかしめることにより封口して、直径が18mmで、高さ(長さ)が65mmで設計容量が1600mA・hの非水電解質電池10(A1～A6, B1～B6, C1～C6, D1～D6(但し、D3は除く)およびX1)をそれぞれ作製した。

【0032】

ここで、正極活物質a1を用いた非水電解質電池を電池A1とし、正極活物質a2を用いた非水電解質電池を電池A2とし、正極活物質a3を用いた非水電解質電池を電池A3とし、正極活物質a4を用いた非水電解質電池を電池A4とし、正極活物質a5を用いた非水電解質電池を電池A5とし、正極活物質a6を用いた非水電解質電池を電池A6とした。また、正極活物質b1を用いた非水電解質電池を電池B1とし、正極活物質b2を用いた非水電解質電池を電池B2とし、正極活物質b3を用いた非水電解質電池を電池B3とし、正極活物質b4を用いた非水電解質電池を電池B4とし、正極活物質b5を用いた非水電解質電池を電池B5とし、正極活物質b6を用いた非水電解質電池を電池B6とした。

【0033】

また、正極活物質c1を用いた非水電解質電池を電池C1とし、正極活物質c2を用いた非水電解質電池を電池C2とし、正極活物質c3を用いた非水電解質電池を電池C3とし、正極活物質c4を用いた非水電解質電池を電池C4とし、正極活物質c5を用いた非水電解質電池を電池C5とし、正極活物質c6を用いた非水電解質電池を電池C6とした。さらに、正極活物質d1を用いた非水電解質電池を電池D1とし、正極活物質d2を用いた非水電解質電池を電池D2とし、正極活物質d4を用いた非水電解質電池を電池D4とし、正極活物質d5を用いた非水電解質電池を電池D5とし、正極活物質d6を用いた非水電解質電池を電池D6とした。また、正極活物質x1を用いた非水電解質電池を電池X1とした。

【0034】

なお、封口体16は正極端子となる正極キャップ16aと、外装缶15の開口部を封止する蓋体16bとを備えている。そして、これらの正極キャップ16aと蓋体16bからなる封口体16内に、電池内部のガス圧が上昇して所定の設定圧力(例えば14MPa)に達すると

変形する導電性弾性変形板18と、温度が上昇すると抵抗値が増大するPTC(Positive Temperature Coefficient)素子19が配設されている。これにより、電池内に過電流が流れて異常な発熱現象を生じると、PTC素子19は抵抗値が増大して過電流を減少させる。そして、電池内部のガス圧が上昇して所定の設定圧力(例えば14MPa)以上になると導電性弾性変形板18は変形して、導電性弾性変形板18と蓋体16bとの接触が遮断され、過電流あるいは短絡電流が遮断されるようになる。

【0035】

4. 電池特性の測定

(1) 充電正極の熱分析(DSC発熱開始温度の測定)

ついで、これらの各電池A1～A6, B1～B6, C1～C6, D1～D6(但し、D3は除く)およびX1を用いて、25℃の温度環境で、100mAの充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した。この後、これらの各電池をドライボックス内で分解して正極を取り出し、ジメチルカーボネートで洗浄し、真空乾燥して試験片を得た。これらの試験片4mgに対してエチレンカーボネートを1mg加えた後、アルゴン雰囲気下でアルミニウム製のセル中に封口した。ついで、これらのセルを示差走査熱量計(DSC)に入れて、昇温速度が5℃/minで昇温させて、各試料片が自己発熱を開始する温度(DSC発熱開始温度)を測定すると、下記の表1に示すような結果となった。

【0036】

(2) 初期容量

また、これらの各電池A1～A6, B1～B6, C1～C6, D1～D6(但し、D3は除く)およびX1を用いて、25℃の温度環境で、1600mA(1It:1tは定格容量(mAh)/1h(時間)で表される数値)の充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、電池電圧が4.2Vの定電圧で終止電流が30mAになるまで定電圧充電した。この後、1600mA(1It)の放電電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電させるという充放電を1回だけ行って、放電時間から1サイクル目の放電容量(初期容量)を求めると、下記の表1に示すような結果となった。

【0037】

(3) 負荷性能

同様に、これらの各電池A1～A6, B1～B6, C1～C6, D1～D6(但し、D3は除く)およびX1を用いて、25℃の温度環境で、1600mA(1It)の充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、電池電圧が4.2Vの定電圧で終止電流が30mAになるまで定電圧充電した。この後、1600mA(1It)の放電電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電させ、これを1サイクル目の充放電とした。続いて、1600mA(1It)の充電電流で、電池電

圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、電池電圧が4.2Vの定電圧で終止電流が30mAになるまで定電圧充電した。この後、4800mA(31t)の放電電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電させ、これを2サイクル目の充放電とした。ついで、1サイクル目の放電容量に対する2サイクル目の放電容量の比率(%)を負荷性能(%)として求めると、下記の表1に示すような結果となった。

【0038】

(4) 25℃充放電サイクル容量維持率

また、これらの各電池A1～A6, B1～B6, C1～C6, D1～D6(但し、D3は除く)およびX1を用いて、25℃の温度環境で、1600mA(11t)の充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、電池電圧が4.2Vの定電圧で終止電流が30mAになるまで定電圧充電した。この後、1600mA(11t)の放電電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電させ、これを1サイクル目の充放電とした。ついで、このような充放電を300サイクル繰り返して行い、1サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量の比率(%)を、25℃での充放電サイクル容量維持率(%)として求めると、下記の表1に示すような結果となった。

【0039】

(5) 60℃充放電サイクル容量維持率

また、これらの各電池A1～A6, B1～B6, C1～C6, D1～D6(但し、D3は除く)およびX1を用いて、60℃の温度環境で、1600mA(11t)の充電電流で、電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電した後、電池電圧が4.2Vの定電圧で終止電流が30mAになるまで定電圧充電した。この後、1600mA

A(11t)の放電電流で電池電圧が2.75Vになるまで放電させ、これを1サイクル目の充放電とした。ついで、このような充放電を300サイクル繰り返して行い、1サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量の比率(%)を、60℃での充放電サイクル容量維持率(%)として求めると、下記の表1に示すような結果となった。

【0040】

(6) 充電内部短絡試験

また、これらの各電池A1～A6, B1～B6, C1～C6, D1～D6(但し、D3は除く)およびX1をそれぞれ10個ずつ用いて、1600mA(11t)の充電電流で、電池電圧が4.4Vになるまで定電流充電した後、電池電圧が4.4Vの定電圧で終止電流が30mAになるまで定電圧充電した。この後、直径が3mmの鉄製の釘を各電池の中心付近に貫通させ、電池が燃焼した場合に異常と判定する充電内部短絡試験を行い、異常の発生した個数を求めると、下記の表1に示すような結果となった。なお、通常の電池使用条件においては、充電電圧は4.1～4.2Vであって、このような状態におかれることははない。

【0041】

(7) 相転移の有無

また、各電池A1～A6, B1～B6, C1～C6, D1～D6(但し、D3は除く)およびX1を充放電した際、充電容量が125mA h/g付近の充放電カーブに相転移に起因する変曲点がみられた場合を相転移有りとし、変曲点がみられなかった場合を相転移なしとして判定する試験を行った結果、下記の表1に示すような結果となった。

【表1】

電池 種類	正極活物質の内訳			D S C 発熱開始 温度 (°C)	初期容量 (mA h)	負荷 性能 (%)	25°C充 放電サ イクル 容量維 持率 (%)	60°C充 放電サ イクル 容量維 持率 (%)	内部 短絡 異常 発生 数 (個)	相転 移の 有無
	Zrの 添加量 (mol%)	Mgの 添加量 (mol%)	Alの 添加量 (mol%)							
X 1	0.50	なし	なし	174	1635	94	92	77	10	有り
A 1	0.50	0.01	なし	179	1638	94	95	80	9	なし
A 2	0.50	0.50	なし	181	1639	95	95	81	8	なし
A 3	0.50	1.00	なし	185	1634	95	96	81	8	なし
A 4	0.50	2.00	なし	185	1632	95	96	82	8	なし
A 5	0.50	3.00	なし	186	1635	94	96	81	7	なし
A 6	0.50	4.00	なし	185	1605	91	96	80	6	なし
B 1	0.50	なし	0.01	183	1635	97	93	81	6	なし
B 2	0.50	なし	0.50	187	1633	97	93	84	6	なし
B 3	0.50	なし	1.00	188	1634	97	92	84	5	なし
B 4	0.50	なし	2.00	188	1633	97	93	83	6	なし
B 5	0.50	なし	3.00	189	1631	97	93	82	5	なし
B 6	0.50	なし	4.00	190	1602	97	93	81	5	なし
C 1	0.50	1.00	0.01	191	1639	94	97	83	0	なし
C 2	0.50	1.00	0.50	191	1635	94	97	84	0	なし
C 3	0.50	1.00	1.00	193	1637	95	96	84	0	なし
C 4	0.50	1.00	2.00	194	1632	95	97	84	0	なし
C 5	0.50	1.00	3.00	193	1630	95	97	84	0	なし
C 6	0.50	1.00	4.00	194	1611	95	96	84	0	なし
D 1	0.50	0.01	1.00	191	1636	95	96	83	0	なし
D 2	0.50	0.50	1.00	192	1638	95	97	84	0	なし
C 3	0.50	1.00	1.00	193	1637	95	96	84	0	なし
D 4	0.50	2.00	1.00	193	1640	94	96	84	0	なし
D 5	0.50	3.00	1.00	194	1635	94	96	83	0	なし
D 6	0.50	4.00	1.00	194	1618	94	96	83	0	なし

【0042】

上記表1の結果から明らかなように、マグネシウム(Mg)の添加量がコバルト量に対して0.01mol%~50

以上になると、DSC発熱開始温度(°C)が上昇し、25°C、60°Cでの300サイクル後の容量維持率(%)

17

が顕著に向かっていることが分かる。これは、マグネシウム (Mg) の添加量がコバルト量に対して 0. 01 mol % 以上になると、図 1 (b) に示されるように、充電容量が 125 mA h / g 付近で相転移が抑制され、結晶構造が安定化されたためと推測できる。そこで、充電容量が 125 mA h / g 付近で X 線回折評価を行ったところ、電池 X 1 に用いられた正極活物質 x 1 は六方晶系から单斜晶系を経て六方晶系へと相転移することが確認できた。

【0043】

ところが、電池 A 1 ~ A 6 に用いられた正極活物質 a 1 ~ a 6 においては、図 1 (b) に示されるように、相転移が無く、六方晶系のままであることが明らかになった。なお、マグネシウム (Mg) の添加量がコバルト量に対して 4. 00 mol % 以上になると、初期容量が低下するとともに、負荷特性も低下するようになる。これらのことから、マグネシウム (Mg) の添加量はコバルト量に対して 0. 01 mol % 以上で 3. 00 mol % 以下に規制するのが好ましいといふことができる。

【0044】

同様に、アルミニウムの添加量が 0. 01 mol % 以上になると、DSC 発熱開始温度 (°C) が上昇し、内部短絡試験性能が向上することが分かる。また、60 °C の 300 サイクル後の容量維持率 (%) が顕著に向かっていることが分かる。これは、アルミニウム (Al) の添加量がコバルト量に対して 0. 01 mol % 以上になると、図 1 (b) に示されるように、充電容量が 125 mA h / g 付近で相転移が抑制され、結晶構造が安定化されたためと推測できる。実際に同充電容量付近での X 線回折評価を行ったところ、相転移がなく、六方晶系のままであった。なお、4. 00 mol % 以上の添加を行うと電池の初期容量が低下する。したがって、適切な添加量は 0. 01 % ~ 3. 00 mol % であると考えられる。

【0045】

また、上記表 1 の結果から明らかなように、Zr (0. 5 mol %) と Mg (1 mol %) のみを添加して、アルミニウム (Al) が無添加の正極活物質 a 3 を用いた電池 A 3 においては、DSC 発熱開始温度 (°C) が 185 °C で充電内部短絡異常発生数が 8 個と多いことが分かる。これは、正極活物質にアルミニウム (Al) が添加されていないと、DSC 発熱開始温度 (°C) が低くなっているため、正極の熱安定性が低下したために、充電内部短絡異常発生数が多くなったと考えられる。

【0046】

これに対して、Zr (0. 5 mol %) に Mg (1 mol %) と Al (0. 01 ~ 4 mol %) の両方が添加された正極活物質 c 1 ~ c 6 を用いた電池 C 1 ~ C 6 においては、充電内部短絡異常発生数が 0 個と異常が発生していないことが分かる。これは、コバルト量に対して

50

18

Zr (0. 5 mol %) と Mg (1 mol %) とともにアルミニウム (Al) が 0. 01 mol % 以上添加されると、DSC 発熱開始温度 (°C) が 191 °C 以上に上昇して、正極の熱安定性が向上したためと考えられる。但し、電池 C 6 のように、コバルト量に対してアルミニウム (Al) が 4. 00 mol % だけ添加された正極活物質 c 6 を用いると、初期容量が低下する。このため、アルミニウム (Al) の添加量はコバルト量に対して 0. 01 mol % 以上で、3. 00 mol % 以下に規制するのが好ましいといふことができる。

【0047】

また、上記表 1 の結果から明らかなように、Zr (0. 5 mol %) と Al (1 mol %) のみを添加して、マグネシウム (Mg) が無添加の正極活物質 b 3 を用いた電池 B 3 においては、DSC 発熱開始温度 (°C) が 188 °C と低く、充電内部短絡異常発生数が 5 個と多いことが分かる。これは、正極活物質にマグネシウム (Mg) が添加されていないと、DSC 発熱開始温度 (°C) が低くなっているため、正極の熱安定性が低下したために、充電内部短絡異常発生数が多くなったと考えられる。

【0048】

これに対して、Zr (0. 5 mol %) に Al (1 mol %) と Mg (0. 01 ~ 4 mol %) の両方が添加された正極活物質 d 1 ~ d 6 を用いた電池 D 1 ~ D 6 においては、充電内部短絡異常発生数が 0 個と異常が発生していないとともに、300 サイクル後の容量維持率 (充放電サイクル容量維持率) が向上していることが分かる。これは、コバルト量に対して Zr (0. 5 mol %) と Al (1 mol %) とともにマグネシウム (Mg) が 0. 01 mol % 以上添加された正極活物質 d 1 ~ d 6 を用いた電池 D 1 ~ D 6 においては、DSC 発熱開始温度 (°C) が 191 °C 以上に上昇して、正極の熱安定性が向上したためと考えられる。但し、電池 D 6 のように、コバルト量に対してマグネシウム (Mg) が 4. 00 mol % だけ添加された正極活物質 d 6 を用いると、初期容量が低下する。このため、マグネシウム (Mg) の添加量はコバルト量に対して 0. 01 mol % 以上で、3. 00 mol % 以下に規制するのが好ましいといふことができる。

【0049】

5. ジルコニウム (Zr) の添加量について
ついで、ジルコニウム (Zr) の添加量について検討した。そこで、コバルト量に対して、マグネシウム (Mg) の添加量が 1. 00 mol % で、ジルコニウム (Zr) の添加量が 0. 01 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質 a 7 とし、ジルコニウム (Zr) の添加量が 1. 00 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質 a 8 とした。また、マグネシウム (Mg) の添加量が 1. 00 mol % で、ジルコニウム (Zr) の添加量が 2. 00 mol % となるように

合成された正極活物質を正極活物質量 a 9 とし、ジルコニウム (Zr) が無添加で合成された正極活物質を正極活物質 x 2 とした。

【0050】

また、コバルト量に対して、アルミニウム (Al) の添加量が 1. 00 mol % で、ジルコニウム (Zr) の添加量が 0. 01 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質 b 7 とし、ジルコニウム (Zr) の添加量が 1. 00 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質 b 8 とした。また、アルミニウム (Al) の添加量が 1. 00 mol % で、ジルコニウム (Zr) の添加量が 2. 00 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質量 b 9 とし、ジルコニウム (Zr) が無添加で合成された正極活物質を正極活物質 y とした。

【0051】

さらに、コバルト量に対して、マグネシウム (Mg) およびアルミニウム (Al) の添加量がともに 1. 00 mol % で、ジルコニウム (Zr) の添加量が 0. 01 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質 c 7 とした。また、マグネシウムおよびアルミニウムの添加量は上述の c 7 と同様で、ジルコニウム (Zr) の添加量が 1. 00 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質 c 8 とし、ジルコニウム (Zr) の添加量が 2. 00 mol % となるように合成された正極活物質を正極活物質量 c 9 とし、アルミニウムおよびマグネシウムの添加量は上述の c 1 と同様で、ジルコニウム (Zr) が無添加で合成された正極活物質を正極活物質 z とした。

なお、上述と同様に、ジルコニウム (Zr) およびアルミニウム (Al) の添加量は ICP (Inductively Coupled Plasma; プラズマ発光分析) により分析して得られた値であり、マグネシウム (Mg) の添加量は原子

吸光法により分析して得られた値である。

【0052】

ついで、これらの各正極活物質 a 7 ~ a 9, x 2, b 7 ~ b 9, y, c 7 ~ c 9, z を用いて、上述と同様に正極 11 を作製し、この正極 11 を用いて、上述と同様に設計容量が 1600 mAh の非水電解質電池 10 (A 7 ~ A 9, B 7 ~ B 9, C 7 ~ C 9 および X 2, Y, Z) をそれぞれ作製した。ここで、正極活物質 a 7 を用いた非水電解質電池を電池 A 7 とし、正極活物質 a 8 を用いた非水電解質電池を電池 A 8 とし、正極活物質 a 9 を用いた非水電解質電池を電池 A 9 とした。また、正極活物質 b 7 を用いた非水電解質電池を電池 B 7 とし、正極活物質 b 8 を用いた非水電解質電池を電池 B 8 とし、正極活物質 b 9 を用いた非水電解質電池を電池 B 9 とした。また、正極活物質 c 7 を用いた非水電解質電池を電池 C 7 とし、正極活物質 c 8 を用いた非水電解質電池を電池 C 8 とし、正極活物質 c 9 を用いた非水電解質電池を電池 C 9 とした。さらに、正極活物質 x 2 を用いた非水電解質電池を電池 X 2 とし、正極活物質 y を用いた非水電解質電池を電池 Y とし、正極活物質 z を用いた非水電解質電池を電池 Z とした。

【0053】

ついで、これらの各電池 A 7 ~ A 9, B 7 ~ B 9, C 7 ~ C 9 および X 2, Y, Z を用いて、上述と同様な方法により電池特性試験を行って、DSC 発熱開始温度 (°C), 初期容量 (mAh), 負荷性能 (%), 25 °C 充放電サイクル容量維持率 (%), 60 °C 充放電サイクル容量維持率 (%), 内部短絡異常発生数 (個) および相転移の有無をそれぞれ求めると、下記の表 2 に示されるような結果が得られた。なお、下記の表 2 には上述した電池 A 3, B 3, C 3 の結果も併せて示している。

【表 2】

電池 種類	正極活物質の内訳			D S C 発熱開始 温度 (°C)	初期容量 (mA h)	負荷 性能 (%)	25°C充 放電サ イクル 容量維 持率 (%)	60°C充 放電サ イクル 容量維 持率 (%)	内部 短絡 異常 発生 数 (個)	相転 移の 有無
	Zrの 添加量 (mol%)	Mgの 添加量 (mol%)	Alの 添加量 (mol%)							
X 2	なし	1.00	なし	187	1637	88	87	74	7	なし
A 7	0.01	1.00	なし	187	1635	94	95	81	8	なし
A 3	0.50	1.00	なし	185	1634	95	96	81	8	なし
A 8	1.00	1.00	なし	184	1635	95	96	81	8	なし
A 9	2.00	1.00	なし	181	1602	95	96	83	9	なし
Y	なし	なし	1.00	188	1635	89	87	75	5	なし
B 7	0.01	なし	1.00	188	1635	97	93	83	5	なし
B 3	0.50	なし	1.00	188	1634	97	92	84	5	なし
B 8	1.00	なし	1.00	188	1633	97	93	84	5	なし
B 9	2.00	なし	1.00	183	1603	97	93	83	8	なし
Z	なし	1.00	1.00	192	1635	88	90	75	8	なし
C 7	0.01	1.00	1.00	193	1637	94	96	83	0	なし
C 3	0.50	1.00	1.00	193	1637	95	96	84	0	なし
C 8	1.00	1.00	1.00	192	1635	95	98	84	0	なし
C 9	2.00	1.00	1.00	188	1610	95	96	84	4	なし

【0054】

上記表2の結果から明らかなように、ジルコニウム(Zr)が無添加の正極活物質x 2, yを用いた電池X 2, Yにおいては、300サイクル後の25°Cおよび60°Cでの容量維持率が低下していることが分かる。また、マグネシウムと(Mg)とアルミニウム(Al)の両方が添加され、かつジルコニウム(Zr)が無添加の正極活物質zを用いた電池Zにおいては、充電内部短絡異常発生数が8個と多いとともに300サイクル後の25°Cおよび60°Cでの容量維持率が低下していることが分かる。これは、正極活物質にジルコニウム(Zr)が添加されていないと、活物質自体の導電性が低く、短絡電流通電時の電池温度の上昇が大きいため充電内部短絡異常発生数が多くなるとともに、充放電時の電極反応がスムーズに進行し難くなり、25°Cおよび60°Cでの容量維持率が低下したと考えられる。

【0055】

一方、コバルト量に対してジルコニウム(Zr)が0

40 0.1mol%以上添加された正極活物質a 3, a 7～a 9(b 3, b 7～b 9)を用いた電池A 3, A 7～A 9(B 3, B 7～B 9)においては、負荷性能および300サイクル後の25°C, 60°Cでの容量維持率(%)が向上していることが分かる。しかしながら、ジルコニウム(Zr)の添加量がコバルト量に対して2.00mol%添加された正極活物質a 9(b 9)を用いた電池A 9(B 9)においては、D S C発熱開始温度(°C)が低下して熱安定性が低下するとともに、初期容量も低下するようになる。これらのことから、ジルコニウム(Zr)の添加量はコバルト量に対して0.01mol%以上で1.00mol%以下に規制するのが好ましいということができる。

【0056】

また、マグネシウムと(Mg)とアルミニウム(Al)の両方が添加され、かつジルコニウム(Zr)が添加された正極活物質c 3, c 7～c 8を用いた電池C 3, C 7～C 8においては、充電内部短絡異常発生数が0個

と異常が発生していないとともに、300サイクル後の25°Cおよび60°Cでの容量維持率が向上していることが分かる。これは、コバルト量に対してジルコニウム(Zr)が0.01mol%以上添加された正極活物質c3, c7~c8を用いた電池C3, C7~C8においては、活物質の導電性が向上することで短絡電流通電時の電池温度の上昇が緩和されたとともに、電極反応がスムーズとなり、コバルトの溶出が抑制されたと考えられる。但し、電池C9のように、コバルト量に対してジルコニウム(Zr)が2.00mol%だけ添加された正極活物質c9を用いると、初期容量が低下する。このため、ジルコニウム(Zr)の添加量はコバルト量に対して0.01mol%以上で、1.00mol%以下に規制するのが好ましいということができる。

【0057】

5. ZrとMgが添加されたコバルト複合酸化物のマグネシウムの共沈添加について

上述した例においては、炭酸コバルト(CoCO_3)合成時にジルコニウム(Zr)とマグネシウム(Mg)を共沈させた後、これを熱分解反応によりジルコニウムおよびマグネシウム添加の四酸化三コバルト(Co_3O_4)を得、これに炭酸リチウム(Li_2CO_3)を添加し、焼成してジルコニウムおよびマグネシウム添加のコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Zr}, \text{Mg}$))の焼成体とする例について説明した。ここでは、マグネシウムの共沈添加効果について、以下に検討した。

【0058】

このため、炭酸コバルト(CoCO_3)合成時にジルコニウム(Zr)を共沈させた後、これを熱分解反応によりジルコニウム添加の四酸化三コバルト(Co_3O_4)を得た。このようにして、コバルト源の出発原料としてジルコニウム添加の四酸化三コバルト(Co_3O_4)を用意するとともに、リチウム源の出発原料として炭酸リチ

ウム(Li_2CO_3)を用意した。ついで、これらをリチウムとコバルトのモル比が1:1になるように秤量して混合した後、さらに、マグネシウム源として酸化マグネシウム(MgO)を加えて混合した。ついで、得られた混合物を空気中で850°Cで20時間焼成して、ジルコニウムおよびマグネシウム添加のコバルト酸リチウム($\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Zr}, \text{Mg}$))の焼成体を合成した。

【0059】

10 なお、ジルコニウム(Zr)の添加量(添加量はICPにより分析して得られた値である)が0.50mol%で、マグネシウムの添加量(添加量は原子吸光法により分析して得られた値である)が0.01mol%となるように合成された正極活物質を正極活物質a10とし、ジルコニウム(Zr)の添加量が0.50mol%で、マグネシウムの添加量が3.00mol%となるように合成された正極活物質を正極活物質a11とした。

【0060】

ついで、上述のように作製された各正極活物質a10, a11を用いて、上述と同様に正極をそれぞれ作製した後、上述と同様に非水電解質二次電池A10, A11をそれぞれ作製した。なお、正極活物質a10を用いたものを電池A10とし、正極活物質a11を用いたものを電池A11とした。これらの各電池A10, A11を用いて、上述と同様な方法により電池特性試験を行って、DSC発熱開始温度(°C), 初期容量(mAh), 負荷性能(%), 25°C充放電サイクル容量維持率(%), 60°C充放電サイクル容量維持率(%), 内部短絡異常発生数(個)および相転移の有無をそれぞれ求めると、下記の表3に示すような結果となった。なお、下記の表3には、上述した電池X1, A1, A5の結果も併せて示している。

【表3】

電池 種類	正極活物質の内訳			D S C 発熱開始 温度 (°C)	初期容量 (mA h)	負荷 性能 (%)	25°C充 放電サイ クル容量維 持率 (%)	60°C充 放電サイ クル容量維 持率 (%)	内部短絡異常 発生数 (個)	相転 移の 有無
	Zrの 添加量 (mol%)	Mgの 添加量 (mol%)	A1の 添加量 (mol%)							
X1	0.50	なし	なし	174	1635	94	92	77	10	有り
A1	0.50	0.01	なし	179	1638	94	95	80	9	なし
A5	0.50	3.00	なし	186	1635	94	96	81	7	なし
A10	0.50	0.01	なし	173	1634	93	92	77	10	有り
A11	0.50	3.00	なし	176	1635	88	93	77	10	有り

【0061】

上記表3の結果から明らかなように、マグネシウム(Mg)を焼成時に0.01mol%あるいは3.00mol%添加した正極活物質a10, a11を用いた電池A10, A11においては、マグネシウムの添加量が3.00mol%と多くしても相転移が無くなることはなく、かつ、マグネシウムが無添加の正極活物質x1を用いた電池X1と比較して、DSC発熱開始温度および充放電サイクル容量維持率に顕著な効果が認められなかった。そればかりか、マグネシウムの添加量が3.00mol%と多くした正極活物質a11を用いた電池A11においては、逆に負荷性能が低下していることが明らかになった。このことから、マグネシウム(Mg)の添加による特性改善効果は、共沈添加した場合においてのみ得られるものであると考えられる。これは、焼成時に添加されたマグネシウムは、共沈添加された場合に比べて、コバルト酸リチウムに固溶し難いことによるものと考えられる。

【0062】

6. ZrとA1が添加されたコバルト複合酸化物のアルミニウムの共沈添加について

上述と同様に、ZrとA1が添加されたコバルト複合酸化物($L_iCo_{1-x}M_xO_2$ ($M=Zr, A1$))のアルミニウムの共沈添加効果についても検討した。そこで、炭酸コバルト($CoCO_3$)合成時にジルコニウム(Zr)を共沈させた後、これを熱分解反応によりジルコニウム添加の四酸化三コバルト(Co_3O_4)を得た。このようにして、コバルト源の出発原料としてジルコニウム添加の四酸化三コバルト(Co_3O_4)を用意するとともに、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム(Li_2CO_3)を用意した。ついで、これらをリチウムとコバ

ルトのモル比が1:1になるように秤量して混合した後、さらに、アルミニウム源として酸化アルミニウム(Al_2O_3)を加えて混合した。ついで、得られた混合物を空気中で850°Cで20時間焼成して、ジルコニウムおよびアルミニウム添加のコバルト酸リチウム($L_iCo_{1-x}M_xO_2$ ($M=Zr, A1$))の焼成体を合成した。

【0063】

なお、ジルコニウム(Zr)の添加量(添加量はICPにより分析して得られた値である)が0.50mol%で、アルミニウムの添加量(添加量はICPにより分析して得られた値である)が0.01mol%となるように合成された正極活物質を正極活物質b10とし、ジルコニウム(Zr)の添加量が0.50mol%で、アルミニウムの添加量が3.00mol%となるように合成された正極活物質を正極活物質b11とした。

【0064】

ついで、上述のように作製された各正極活物質b10, b11を用いて、上述と同様に正極をそれぞれ作製した後、上述と同様に非水電解質二次電池B10, B11をそれぞれ作製した。なお、正極活物質b10を用いたものを電池B10とし、正極活物質b11を用いたものを電池B11とした。これらの各電池B10, B11を用いて、上述と同様な方法により電池特性試験を行って、DSC発熱開始温度(°C), 初期容量(mA h), 負荷性能(%), 25°C充放電サイクル容量維持率(%), 60°C充放電サイクル容量維持率(%), 内部短絡異常発生数(個)および相転移の有無をそれぞれ求めると、下記の表4に示すような結果となった。なお、下記の表4には、上述した電池X1, B1, B5の結果も併せて示している。

【表4】

電池 種類	正極活物質の内訳			D S C 発熱開始温度 (°C)	初期容量 (mA h)	負荷 性能 (%)	25°C充 放電サ イクル 容量維 持率 (%)	60°C充 放電サ イクル 容量維 持率 (%)	内部 短絡 異常 発生 数 (個)	相転 移の 有無
	Zr の 添加量 (mol%)	Mg の 添加量 (mol%)	Al の 添加量 (mol%)							
X 1	0. 5 0	な し	な し	1 7 4	1 6 3 5	9 4	9 2	7 7	1 0	有り
B 1	0. 5 0	な し	0. 0 1	1 8 3	1 6 3 5	9 7	9 3	8 1	6	なし
B 5	0. 5 0	な し	3. 0 0	1 8 9	1 6 3 1	9 7	9 3	8 2	5	なし
B 10	0. 5 0	な し	0. 0 1	1 7 3	1 6 3 4	9 3	9 2	7 6	1 0	有り
B 11	0. 5 0	な し	3. 0 0	1 7 6	1 6 3 5	9 4	9 2	7 8	1 0	有り

【0065】

上記表4の結果から明らかなように、アルミニウム(A1)を焼成時に0.01mol%あるいは3.00mol%添加した正極活物質b10, b11を用いた電池B10, B11においては、アルミニウムの添加量が3.00mol%と多くしても相転移が無くなることはなく、かつ、アルミニウムが無添加の正極活物質x1を用いた電池X1と比較して、DSC発熱開始温度および負荷性能に顕著な改善効果が認められなかった。また、3.00mol%以上の添加では初期容量が低下することが考えられるため、アルミニウムの添加による改善効果は共沈添加の場合にのみ得られるものであると考えられる。

【0066】

7. ZrとMgとAlが添加されたコバルト複合酸化物の共沈添加について

(1) アルミニウムの共沈添加について

上述と同様に、ZrとMgとAlが添加されたコバルト複合酸化物(LiCo_{1-x}M_xO₂ (M=Mg, Zr, Al))のアルミニウムの共沈添加効果についても検討した。このため、炭酸コバルト(CoCO₃)合成時にジルコニウム(Zr)とマグネシウム(Mg)を共沈させた後、これを熱分解反応によりジルコニウムとマグネシウム添加の四酸化三コバルト(Co₃O₄)を得た。このようにして、コバルト源の出発原料としてジルコニウムとマグネシウム添加の四酸化三コバルト(Co₃O₄)を用意するとともに、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム(Li₂CO₃)を用意した。ついで、これらをリチウムとコバルトのモル比が1:1になるように秤量して混合した後、さらに、アルミニウム源として酸化アルミニウム(Al₂O₃)を加えて混合した。ついで、得

られた混合物を空気中で850°Cで20時間焼成して、ジルコニウム、マグネシウムおよびアルミニウム添加のコバルト酸リチウム(LiCo_{1-x}M_xO₂ (M=Mg, Zr, Al))の焼成体を合成した。

【0067】

なお、ジルコニウム(Zr)の添加量(添加量はICPにより分析して得られた値である)を0.50mol%とし、マグネシウム(Mg)添加量(添加量は原子吸光法により分析して得られた値である)を1.00mol%とし、かつアルミニウム(Al)の添加量(添加量はICPにより分析して得られた値である)が0.01mol%となるように合成された正極活物質を正極活物質c10とした。同様に、ジルコニウム(Zr)の添加量を0.50mol%とし、マグネシウム(Mg)の添加量を1.00mol%とし、かつアルミニウム(Al)の添加量が3.00mol%となるように合成された正極活物質を正極活物質c11とした。

【0068】

ついで、上述のように作製された各正極活物質c10, c11を用いて、上述と同様に正極をそれぞれ作製した後、上述と同様に非水電解質二次電池C10, C11をそれぞれ作製した。なお、正極活物質c10を用いたものを電池C10とし、正極活物質c11を用いたものを電池C11とした。これらの各電池C10, C11を用いて、上述と同様な方法により、DSC発熱開始温度、初期容量、25°C充放電サイクル容量維持率(%)をそれぞれ求めると、下記の表5に示すような結果となつた。なお、下記の表5には、上述した電池A3, C1, C5の結果も併せて示している。

【表5】

電池種類	正極活物質の内訳			DSC発熱開始温度(°C)	初期容量(mAh)	25°C充放電サイクル容量維持率(%)
	Zr添加量(mol%)	Mg添加量(mol%)	Al添加量(mol%)			
A3	0.50	1.00	0	185	1635	96
C1	0.50	1.00	0.01	191	1639	97
C5	0.50	1.00	3.00	193	1630	97
C10	0.50	1.00	0.01	184	1633	96
C11	0.50	1.00	3.00	186	1629	96

【0069】

上記表5の結果から明らかのように、アルミニウム(A1)を焼成時に0.01mol%あるいは3.00mol%添加した正極活物質c10, c11を用いた電池C10, C11においては、アルミニウム(A1)の添加量が3.00mol%と多くしてもDSC発熱開始温度の上昇に顕著な効果が認められなかった。このことから、アルミニウム(A1)の添加による特性改善効果は、共沈添加の場合においてのみ得られるものであると考えられる。

【0070】

(2) マグネシウムの共沈添加について

また、ZrとMgとAlが添加されたコバルト複合酸化物($\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zr}, \text{Al}$))のマグネシウムの共沈添加についても検討した。そこで、炭酸コバルト(CoCO_3)合成時にジルコニウム(Zr)とアルミニウム(Al)を共沈させた後、これを熱分解反応によりジルコニア、アルミニウム添加の四酸化三コバルト(Co_3O_4)を得た。このようにして、コバルト源の出発原料としてジルコニアとアルミニウム添加の四酸化三コバルト(Co_3O_4)を用意するとともに、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム(Li_2CO_3)を用意した。ついで、これらをリチウムとコバルトのモル比が1:1になるように秤量して混合した後、さらに、マグネシウム源として酸化マグネシウム(MgO)を加えて混合した。ついで、得られた混合物を空気中で850°Cで20時間焼成して、ジルコニア、マグネシウムおよびアルミニウム添加のコバルト酸リチウ

ム($\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zr}, \text{Al}$))の焼成体を合成した。

【0071】

なお、ジルコニア(Zr)の添加量(添加量はICPにより分析して得られた値である)を0.50mol%とし、アルミニウム(Al)の添加量(添加量はICPにより分析して得られた値である)を1.00mol%とし、かつマグネシウム(Mg)の添加量(添加量は原子吸光法により分析して得られた値である)が0.01mol%となるように合成された正極活物質を正極活物質d10とした。同様に、ジルコニア(Zr)の添加量を0.50mol%とし、アルミニウム(Al)の添加量を1.00mol%とし、かつマグネシウム(Mg)の添加量が3.00mol%となるように合成された正極活物質を正極活物質d11とした。

【0072】

ついで、上述のように作製された各正極活物質d10, d11を用いて、上述と同様に正極をそれぞれ作製した後、上述と同様に非水電解質二次電池D10, D11をそれぞれ作製した。なお、正極活物質d10を用いたものを電池D10とし、正極活物質d11を用いたものを電池D11とした。これらの各電池D10, D11を用いて、上述と同様な方法により、DSC発熱開始温度、初期容量、25°C充放電サイクル容量維持率(%)をそれぞれ求めると、下記の表6に示すような結果となった。なお、下記の表6には、上述した電池B3, D1, D5の結果も併せて示している。

【表6】

電池 種類	正極活物質の内訳			D S C 発熱開始温度 (°C)	初期容量 (mA h)	25°C充放電サイクル 容量維持率 (%)
	Zr 添加量 (mol%)	Mg 添加量 (mol%)	Al 添加量 (mol%)			
B3	0.50	0	1.00	188	1634	92
D1	0.50	0.01	1.00	191	1636	96
D5	0.50	3.00	1.00	194	1635	96
D10	0.50	0.01	1.00	188	1634	92
D11	0.50	3.00	1.00	189	1632	93

【0073】

上記表6の結果から明らかなように、マグネシウム (Mg) を焼成時に 0.01 mol% あるいは 3.00 mol% 添加した正極活物質 d10, d11 を用いた電池 D10, D11においては、マグネシウム (Mg) の添加量が 3.00 mol% と多くしても DSC 発熱開始温度の上昇に顕著な効果が認められないとともに、300 サイクル後の容量維持率 (充放電サイクル容量維持率) も向上しないことが分かる。このことから、マグネシウム (Mg) の添加による特性改善効果は、共沈添加した場合においてのみ得られるものであると考えられる。

【0074】

(3) ジルコニウムの共沈添加について

さらに、Zr と Mg と Al が添加されたコバルト複合酸化物 ($\text{LiCo}_{1-x}\text{MxO}_2$ (M=Mg, Zr, Al)) のジルコニウムの共沈添加についても検討した。そこで、炭酸コバルト (CoCO_3) 合成時にマグネシウム (Mg) とアルミニウム (Al) を共沈させた後、これを熱分解反応によりマグネシウムとアルミニウム添加の四酸化三コバルト (Co_3O_4) を得た。このようにして、コバルト源の出発原料としてマグネシウムとアルミニウム添加の四酸化三コバルト (Co_3O_4) を用意するとともに、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム (Li_2CO_3) を用意した。ついで、これらをリチウムとコバルトのモル比が 1:1 になるように秤量して混合した後、さらに、ジルコニウム源として酸化ジルコニウム (ZrO_2) を加えて混合した。ついで、得られた混合物を空気中で 850°C で 20 時間焼成して、ジルコニウム、マグネシウムおよびアルミニウム添加のコバルト酸リ

チウム ($\text{LiCo}_{1-x}\text{MxO}_2$ (M=Zr, Mg, Al)) の焼成体を合成した。

【0075】

なお、マグネシウム (Mg) の添加量 (添加量は原子吸光法により分析して得られた値である) を 1.00 mol% とし、アルミニウム (Al) の添加量 (添加量は ICP により分析して得られた値である) を 1.00 mol% とし、かつジルコニウム (Zr) の添加量 (添加量は ICP により分析して得られた値である) が 0.01 mol% となるように合成された正極活物質を正極活物質 e1 とした。同様に、マグネシウム (Mg) の添加量を 1.00 mol% とし、アルミニウム (Al) の添加量を 1.00 mol% とし、かつジルコニウム (Zr) の添加量が 1.00 mol% となるように合成された正極活物質を正極活物質 e2 とした。

【0076】

ついで、上述のように作製された各正極活物質 e1, e2 を用いて、上述と同様に正極をそれぞれ作製した後、上述と同様に非水電解質二次電池 E1, E2 をそれぞれ作製した。なお、正極活物質 e1 を用いたものを電池 E1 とし、正極活物質 e2 を用いたものを電池 E2 とした。これらの各電池 E1, E2 を用いて、上述と同様な方法により、DSC 発熱開始温度、初期容量、25°C 充放電サイクル容量維持率 (%) をそれぞれ求めると、下記の表7に示すような結果となった。なお、下記の表7には、上述した電池 Z, C7, C8 の結果も併せて示している。

【表7】

電池種類	正極活物質の内訳			D S C 発熱開始温度(℃)	初期容量(m A h)	25℃充放電サイクル容量維持率(%)
	Zr添加量(mol%)	Mg添加量(mol%)	Al添加量(mol%)			
Z	0	1.00	1.00	192	1635	90
C7	0.01	1.00	1.00	193	1637	96
C8	1.00	1.00	1.00	192	1635	97
E1	0.01	1.00	1.00	192	1635	90
E2	1.00	1.00	1.00	192	1633	91

【0077】

上記表7の結果から明らかなように、ジルコニウム(Zr)を焼成時に0.01mol%あるいは1.00mol%添加した正極活物質e1, e2を用いた電池E1, E2においては、300サイクル後の容量維持率(充放電サイクル容量維持率)も向上しないことが分かる。このことから、ジルコニウム(Zr)の添加による特性改善効果は、共沈添加した場合においてのみ得られるものであると考えられる。

【0078】

以上のことから、ジルコニウム(Zr)をコバルト量に対して0.01モル%以上で1.00モル%以下、マグネシウム(Mg)をコバルト量に対して0.01モル%以上で3.00モル%以下、アルミニウム(Al)をコバルト量に対して0.01モル%以上で3.00モル%以下を同時に共沈により添加することにより、容量低下を生じることなく、良好な負荷特性、充放電サイクル容量維持率および安全性能を達成することが可能となることができる。

【0079】

8. ジルコニウム(Zr)に代わる異種元素の添加について

上述した例においては、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)に異種元素としてジルコニウム(Zr)とマグネシウム(Mg)あるいはアルミニウム(Al)を添加する例について検討したが、ここではジルコニウム(Zr)に代わる他の異種元素としてチタン(Ti)を添加した場合について検討した。

そこで、硫酸コバルト(CoSO₄)溶液に所定量の硫酸チタン(Ti(SO₄)₂)と硫酸マグネシウム(MgSO₄) (あるいは硫酸アルミニウム(Al₂(SO₄)₃))を添加した後、炭酸水素ナトリウム(NaHC

O₃)を加えることによって、炭酸コバルト(CoCO₃)合成時にチタン(Ti)とマグネシウム(あるいはアルミニウム)を共沈させた。この後、これらを熱分解反応により、コバルト源の出発原料としてのチタンとマグネシウム(あるいはアルミニウム)が添加された四酸化三コバルト(Co₃O₄)を得た。

【0080】

ついで、リチウム源の出発原料として炭酸リチウム(Li₂CO₃)を用意した後、リチウムとコバルトのモル比が1:1になるように秤量した。ついで、これらを乳鉢で混合した後、得られた混合物を空気中で850℃で20時間焼成して、チタンとマグネシウム(あるいはアルミニウム)が表面に添加されたリチウム含有コバルト複合酸化物(Li_{1-x}Ti_xCo_{1-x}M_xO₂(M=Ti, Mg or Al))の焼成体を合成した。この後、合成した焼成体を平均粒径が10μmになるまで粉碎して正極活物質とした。この場合、チタン(Ti)およびマグネシウム(あるいはアルミニウム)の添加量(なお、添加量は1!Pにより分析して得られた値である)がそれぞれ0.50mol%および1.00mol%になるように合成し、これを正極活物質w1, w2とした。

【0081】

ついで、上述と同様に正極を作製した後、上述と同様に非水電解質二次電池W1(正極活物質w1を用いたもの), W2(正極活物質w2を用いたもの)をそれぞれ作製した。これらの電池W1, W2を用いて、上述と同様な方法により、DSC発熱開始温度、初期容量、負荷性能、25℃充放電サイクル容量維持率(%)および相転移の有無をそれぞれ求めると、下記の表8に示すような結果となった。なお、下記の表8には、上述した電池A3および電池B3の結果も併せて示している。

【表8】

電池 種類	正極活物質の内訳				D S C 発熱開始温度 (°C)	初期容量 (mA h)	負荷 性能 (%)	25°C充 放電サイ クル容量 維持率 (%)	相転 移の 有無
	Zrの 添加量 (mol%)	Tiの 添加量 (mol%)	Mgの 添加量 (mol%)	Alの 添加量 (mol%)					
A 3	0.50	なし	1.00	なし	185	1634	95	96	なし
W 1	なし	0.50	1.00	なし	174	1634	94	92	なし
B 3	0.50	なし	なし	1.00	188	1634	97	92	なし
W 2	なし	0.50	なし	1.00	176	1635	97	90	なし

【0082】

上記表8の結果から明らかなように、ジルコニウム(Zr)に代えてチタン(Ti)を添加した場合、同じ添加量であっても、DSC発熱開始温度が10°C以上も低下していることが分かる。このことから、コバルト酸リチウムに異種元素としてチタン(Ti)とマグネシウム(あるいはアルミニウム)を添加するよりも、ジルコニウム(Zr)とマグネシウム(あるいはアルミニウム)を添加した方が効果的であることが分かる。換言すると、コバルト酸リチウムの表面に均質にジルコニウムとマグネシウム(あるいはアルミニウム)を添加すると、熱安定性を保持したまま(高い結晶性を保持したまま)、25°C充放電サイクル容量維持率を向上させることが可能となる。

【0083】

なお、上述した実施の形態においては、炭酸コバルト(CoCO₃)合成時にジルコニウム(Zr)とマグネシウム(Mg)または/およびアルミニウム(Al)を共沈させた後、これらを熱分解反応により、コバルト源の出発原料としてのジルコニウムとマグネシウムまたは/およびアルミニウム(Al)が添加された四酸化三コ

バルト(Co₃O₄)を得る例について説明したが、水酸化コバルト(Co(OH)₂)合成時にジルコニウム(Zr)とマグネシウム(Mg)または/およびアルミニウム(Al)を共沈させた後、これらを熱分解反応により、コバルト源の出発原料としてのジルコニウムとマグネシウムまたは/およびアルミニウム(Al)が添加された四酸化三コバルト(Co₃O₄)を得るようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】正極の充電曲線を示す図である。

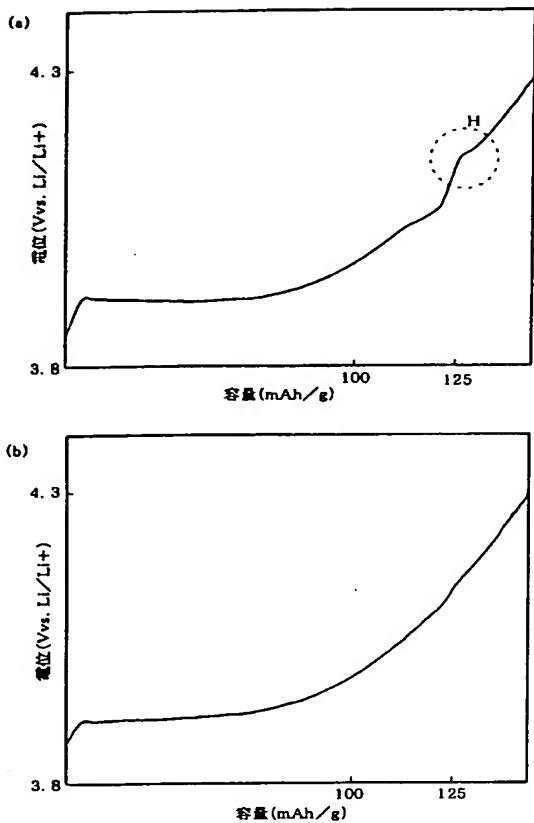
【図2】本発明の非水電解質電池の要部を縦方向に破断した状態を模式的に示す一部破断斜視図である。

【符号の説明】

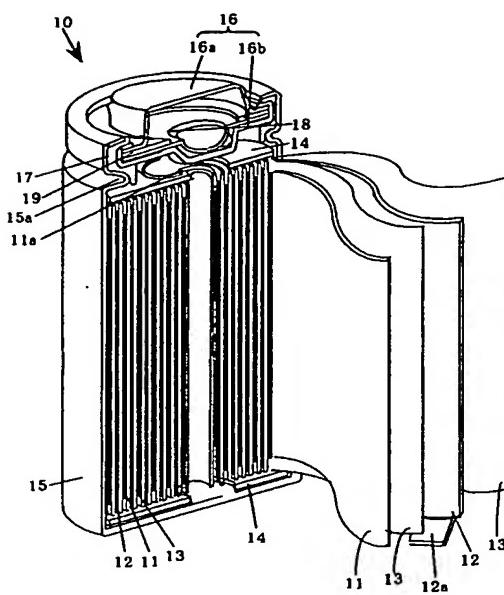
【0085】

10…非水電解質電池、11…正極、11a…正極リード、12…負極、12a…負極リード、13…セパレータ、14…絶縁板、15…外装缶(負極端子)、16…封口体、16a…正極キャップ(正極端子)、16b…蓋体、17…ガスケット、18…導電性弾性変形板、19…PTC素子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 西田 伸道

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

F ターム(参考) SH029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ02
 BJ14 CJ02 CJ08 CJ11 CJ28 DJ16 DJ17 HJ01 HJ02 HJ13
 HJ19
 SH050 AA02 AA05 AA07 AA08 AA15 BA17 CA08 CB08 DA02 FA05
 FA17 FA19 GA02 GA10 GA11 GA27 HA01 HA02 HA13 HA19